



TITLE:

## 吸着等圧線の理論的考察(第1報)

AUTHOR(S):

門田, 憲章

---

CITATION:

門田, 憲章. 吸着等圧線の理論的考察(第1報). 京都大学化研講演集 1949, 18: 100-103

ISSUE DATE:

1949-07-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73921>

RIGHT:

る通信機用繼電器を用いて同様の試験を行つた所、やはり駆動用電動機の誘導作用により 100  $\mu$ V 程度の誘導電壓を生じ全然使用に耐えなかつた。従つてこの様に電氣的方法によれば非常に綿密な遮蔽を施さねば使用に耐えない事が判明する。

然るに我々の試作品を用いた所かかる現象は全然認められなかつた。但し増幅器自身の有する雑音電壓が 1  $\mu$ V 程度あつた爲、それ以下の所の影響は確かめ得なかつたが充分使用し得るものと思われる。

我々の試作器では以上の様に製作容易で且磁氣誘導に對する考慮を全く必要としないが、なお二三注意すべき點があるのでそれを次に述べる。

先づ斷續器自身に於ける起電力であるが(簡單に使用するには送風機によらず口で吹いて測定を行う事が出来るが)口で吹くと肺その他の濕氣により斷續器を構成する金屬中の異種金屬間に電池が構成され起電力を生ずる事がある。之を防ぐには、(a)全體を成可く同一金屬で作る事、(b)接點箇所を成可く少くする事、(c)各部に耐濕性の絶縁塗料を塗る事、等の注意によつて防ぐ事が出来、又常に送風機により乾燥した空氣を吹込んで用いれば上記の心配は全然不要である。又非常に微小な電壓の増幅に使用する際は接點の摩擦による熱起電力を考慮せねばならぬ場合も起り得る。かかる場合の対策としては鍍付材料として使用金屬との熱起電力の小さい物を選び、例えば硬銅に對し Cd 70%, Su 30%の物を用い、又接點にも金を用いる事が望ましい<sup>1)</sup>。

次に安定度であるが、空氣を送るのに強弱の變化が大きいと接點の接斷の時間比が變り指示に變化を來す。故に常に一定の壓力で空氣を送る事が必要であるこの點に注意すれば安定に使用する事が出来る。

猶 Liston 氏等によつて上記のカム式による極めて高性能の増幅器が報告せられているが、その駆動に電動機を用いるとすれば既述の如くその遮蔽が甚だ困難であり、我々の容易に製作し得ると云う目的には副わないものである。

#### 文 献

- 1) Rev. Sci. Inst. 17. (5) 194 1946. (科學測器昭和23年8月8卷1號に省譯あり)  
(昭和24年2月28日受理)

## 吸着等壓線の理論的考察 (第1報)

### A Theoretical Consideration on the Adsorption Isobar. I

門 田 憲 章

Noriaki Kadota

2 原子氣體の吸着等壓線が溫度の上昇と共に一旦低下して極小値を取り、後上昇して一つの極大値を取り、再び低下して行くような傾向を有することは古くから一般的に認められている

所であり、これについては van der Waals 吸着と解離吸着と2種類の吸着に対する吸着等圧線の重疊したものとして H. S. Taylor<sup>1)</sup> によつて説明されている。吸着等圧線は吸着量の温度変化であるので、吸着状態に対する統計力學的分配函数が分れば近似的に吸着平衡が観測される部分については、ある程度までの正確さで等温線の絶対計算が可能な筈である。原理的には Langmuir の吸着等温式をみちびく目的で既に Fowler<sup>2)</sup> などによつて(1)式があたえられている。

$$\frac{\theta}{1-\theta} = p \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{3/2}} \frac{V_s(T)}{bg(T)} e^{\chi/kT} \quad \dots\dots\dots (1)$$

(1)式に於て  $\theta$ : 吸着表面の分數,  $p$ : 氣體壓力,  $m$ : 氣體分子質量,  $V_s(T)$ : 吸着表面の分配函数,  $bg(T)$ : 氣體分子の内部自由度(振動, 廻轉)に対する分配函数,  $\chi$ : 吸着のエネルギーである。 $bg(T)$ の表式は個々の分子について次のように計算できる。すなわち,

$$bg(T) = f_{rot} f_{vib} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$f_{rot} = \frac{gel}{h^2 \sigma} \frac{gnuc}{8\pi^2 I k T} \quad \dots\dots\dots (3)$$

但し,  $gel$ : 電子の統計的重率,  $gnuc$ : 核スピンの重率,  $\sigma$ : 分子の對稱數,  $I$ : 平均慣性能率  $[(I_x I_y I_z)^{1/3}]$  である。又

$$f_{vib} = \left(2 \sinh \frac{\Theta}{T}\right)^{-1} \quad \dots\dots\dots (4)$$

但し,  $\Theta$ : Debye の特性温度 ( $= h\nu/k$ ) である。

次に  $V_s(T)$ であるが、これに就ては吸着状態にどのような模型を採用するかが問題となる。もつとも簡單なのは2次元ガスの取扱いであり、たとえば Fowler は2次元ハミルトン

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + U \quad \dots\dots\dots (5)$$

アン(5)から古典的分配函数として(6)をあたえているが、 $A$ なる面積の考え方にもよるけれ共

$$F_{ad} = \frac{1}{h^2} \int \int \int e^{-H/kT} dx dy dp_x dp_y = 2\pi m k T A / h^2 (A: 表面の自由面積) \dots\dots (6)$$

(6)に於てはポテンシャル  $U$ は無視せられており、この式によれば分子状の吸着と解離吸着との差異は  $m$ のみとなり、従つて後者に対する分配函数は單に前者の $1/2$ ということになる。最近 Hill<sup>3)</sup> は表面に垂直な  $Z$ 軸に關する分子の廻轉、及びそれに垂直な面での廻轉を考慮したハミルトンアン(7)を考え、

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) + U(\alpha, \theta) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$U(r) \approx u_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2u_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \quad \dots\dots\dots (8)$$

ポテンシャルに London の式(8)を用いて積分して(9)のような吸着状態の分配函数を求めている。(9)は(7)を積分したものに Pitzer-Gwinn<sup>4)</sup> の近似として調和振動子に対する量子力學的分配函数と古典分配函数の比を乗じてある。

$$F_{ad, mol} = \frac{g_{unc}}{2} g_{el} f_{vib} \frac{2\pi mkT}{h^2} \Lambda \left( \frac{43.81\beta \cdot Q(\beta, h_0)}{\exp(2.982\beta)} \right) \\ \times \frac{2\pi \cdot 2\pi kT)^{1/2}}{h} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_z}{kT}\right) \right]^{-1} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_\theta}{kT}\right) \right]^{-1} \exp(2.982\beta) \dots (9)$$

但し、 $\beta = a/kT$ 、 $a$  は London のポテンシャル表式から  $a = u_0 r_0^3 \pi N_0/3$  であたえられる。 $u_0$  は平衡距離  $V_0$  におけるポテンシャルからあたえられ、 $N_0$  は 1cc 中の気体分子数、2.982 は London 式の展開後計算した係数の数値、 $Q(\beta, h_0) = \int_0^{h_0} q(\beta, h_0) dh_1$ 、 $q(\beta, h_0) = \int_0^\infty e^{-\frac{U}{kT}} \text{erf}\left(-\frac{U}{kT}\right)^{1/2} da$  である。これらの積分は数値積分法によつて計算せられるが、 $Q$  の式で  $h_0 = dr_0$  ( $d$  は気体分子の原子核間距離の  $1/2$ )、 $h_1 = h_0 \cos \theta$ 、 $q$  で  $a = Z/r_0$  ( $Z$  は表面と吸着分子との距離) である。この分配函数は van der Waals 吸着分子に対してはかなりモデルは精細であるが、それでも尙表面上の 2 次元運動に対するポテンシャルは無視されている。しかしながら單なる 2 次元気体の分配函数と比較すれば遙かに完全なものと考えられる。今これを (1) に代入して  $T$  に無関係の項を  $K$  にまとめると (10) になる。

$$\frac{\theta}{1-\theta} = p K T^{-3/2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_z}{kT}\right) \right]^{-1} \\ \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_\theta}{kT}\right) \right]^{-1} \exp(E_0/kT) \dots \dots \dots (10)$$

この式は  $T=0$  で  $\theta/(1-\theta) \rightarrow \infty$  となり、 $T \rightarrow \infty$  で  $\theta/(1-\theta) = 0$  となり、v.d.W 吸着が發熱過程であると言う熱力學的事實と矛盾しない。

次に解離吸着であるが、この場合は  $\theta$  や  $\varphi$  の考慮は必要でなくなるが、ポテンシャル函数  $U(z)$  には London の式が適用されなくなり、むしろ Lennard-Jones<sup>5)</sup> 等が採用しているように Morse 函数を用いる方が正確に近いと考えられる。Hill の結果との對應上この場合にも Pitzer-Gwinn 近似を採用することになると吸着原子の分配函数は (11) であたえられることになる。

$$F_{ad, atom} = \frac{1}{h^3} \int \dots \int \exp\left[\frac{-1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - U(z)\right] / kT \cdot dp_x \dots \dots \dots \\ \times dp_z dx \dots dz \times \frac{f_{h.o.-q.m.}}{f_{h.o.-class}} \dots \dots \dots (11)$$

ここに、

$$U = -\frac{Q-D}{2} \left( e^{-2a(z-r_0)} - 2e^{-a(z-r_0)} \right) + \frac{D}{2} \dots \dots \dots (12)$$

$U$  において  $Q$  は吸着熱 (みかけの)  $D$  に気体の解離熱で發熱を負にとることにする。(11) を積分すると、

$$F_{ad, atom} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \alpha \int e^{-U/kT} \left\{ \int_0^\infty e^{-t^2} dt \right\} \frac{\exp(-E_0/kT)}{1 - \exp(-h\nu_z/kT)} dz \dots \dots (13)$$

となり〔〕内の積分は  $\text{erf}(-U/kT)^{1/2}$  であつて、 $dp_z$  について数値積分で求められ、從つて  $dz$  についての積分も数値積分で求められるが、この場合の積分限界を何處までとるかについ

ては問題となる点があるけれども、一應  $U < 0$  の領域に止めるのが安全と考えられる。すなわち  $U < 0$  より

$$|z - r_0| < \frac{\ln\left(1 + \sqrt{1 - \frac{D}{Q-D}}\right)}{a} \dots\dots\dots (14)$$

が得られ、これで  $dz$  についての積分限界があたえられる。吸着原子の  $xy$  面上の運動に對しては  $U_{\max}(x, y) \sim 1 \text{ kcal/mol}$  である所から簡単のため無視したが、これらをも取扱つた結果及び實際の数値計算の結果については次報において報告する、更に、解離吸着のモデルに對し Sherman 等<sup>6)</sup> のような表面上特定の孤立 2 原子分子を考えるかどうかにより等壓線の表式は全く異つてくるが、それは Eucken 等<sup>7)</sup> の實測している  $\frac{\text{吸着分子}}{\text{吸着原子}} = 0.08 \sim 0.2$  という値がどのようなモデルからあたえられるかによつても一應の判定がつくと考えられる。

#### 文 献

- 1) H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc, **53**, 598 (1931)
- 2) Fowler, Statistical Mechanics P. 829
- 3) T. L. Hill, J. Chem. Phys., **16**, 181 (1948)
- 4) Pitzer, Gwinn, J. Chem. Phys., **10**, 428 (1942)
- 5) J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. [A] **150**, 442 (1935)
- 6) A. Sherman H. Eyring, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2661 (1932)
- 7) A. Eucken, W. Hunsmann, Z. phys. Chem., [B] **44**, 163 (1939)

(昭和 24 年 3 月 6 日 受理)

## 流動法による活性炭へのエチレン 及び炭酸ガスの吸着

Adsorption of Ethylene and Carbondioxide on the  
Active Carbon by the Flowmethod

多羅間公雄・熊田 誠・入江恒夫・早川修一・森島直正

Kimio Tarama, Makoto Kumada, Tsuneo Irie, Syuichi Hayakawa and Naomasa Morishima

活性炭によるエチレン及び炭酸ガスの吸着の研究に於て、流動法を用いて吸着進行状態を調べた研究は餘りなく、吾々は先にガス状炭化水素合成の研究を行つた際、生成ガス捕集装置設計の基礎的數値を得る必要から本實驗を行つた。

先づ乾燥空気を飽和させた活性炭にエチレン、炭酸ガスを夫々單獨に通じて吸着状態を調べた。なお比較のため靜的方法にても飽和吸着量を求めた。流動法による吸着進行状態は最初出